

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004675036

WPI Acc No: 1986-178378/ 198628

XRAM Acc No: C86-076595

XRPX Acc No: N86-133084

Resin compsn. for toner - contg. polymer prepd. by reacting copolymer  
with polyvalent metal cpd.

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61110155	A	19860528	JP 84232597	A	19841105	198628 B
JP 93046941	B	19930715	JP 84232597	A	19841105	199331

Priority Applications (No Type Date): JP 84232597 A 19841105

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 61110155	A		6		
JP 93046941	B		5	G03G-009/087	Based on patent JP 61110155

Abstract (Basic): JP 61110155 A

Resin compsn. for toner contains (A) polymer, as main component, produced by reacting (a) copolymer with (b) polyvalent metal cpd. and in which (a) is crosslinked by metal. Copolymer (a) comprises (a1) styrene series monomer, (a2) (meth)acrylate monomer and (a3) hemiester produced by esterification of OH gp.-contg. (meth)-acrylic acid deriv. with a dicarboxylic acid.

Cpd. (a3) is pref. a cpd. of formula (I). In (I), R1 and R2 are each H or CH3; m is 1-14 and n is 0-8. Cpd. (a3) is pref. monoacryloyloxy ethyl succinate or mono-methacryloyloxyethyl succinate.

ADVANTAGE - Compsn. provides toner having a broad range of temp. for fixing. Compsn. has good blocking and plasticiser resistance.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-110155

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月28日

G 03 G 9/08

7381-2H

C 08 F 8/44

7167-4J

C 08 L 33/14

7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 トナー用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-232597

⑰ 出 願 昭59(1984)11月5日

⑱ 発 明 者 由 利 秀 樹 茨木市三島町7番地の9

⑲ 発 明 者 塩 原 友 雄 京都市中京区壬生坊城町48番地の3

⑳ 発 明 者 大 山 康 彦 京都市左京区浄土寺南田町144番地

㉑ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪市北区西天満2丁目4番4号

## 明 細 書

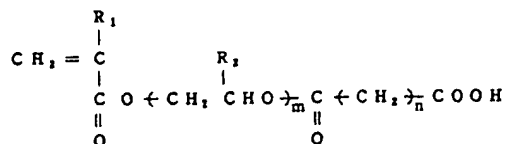
## 発 明 の 名 称

トナー用樹脂組成物

## 特 許 請 求 の 範 囲

1. スチレン系単量体(a)、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)、及び水酸基を含有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる構造の半エステル化合物(c)を構成単位とする共重合体と多価金属の化合物とを反応せしめて得られた、金属を介して架橋された重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

2. 半エステル化合物(c)が一般式



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>はH又はCH<sub>3</sub>, mは1~14, nは0~8を要する。)

で表わされるものである第1項記載のトナー用樹脂組成物。

3. 半エステル化合物(c)がコハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステルもしくはコハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステルである第2項記載のトナー用樹脂組成物。
4. 共重合体中のスチレン系単量体(a)及びアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)の含有率が70~99.5重量%である第1項~第3項何れか1項に記載のトナー用樹脂組成物。
5. 共重合体中の半エステル化合物(c)の含有量が0.5~30重量%である第1項~第4項何れか1項に記載の樹脂組成物。
6. 多価金属化合物がアルカリ土類金属の化合物である第1項~第5項何れか1項に記載のトナー用樹脂組成物。
7. 多価金属の化合物の添加量が、仕込んだ半エステル化合物(c)1モルに対して0.5~2モルである第1項~第6項何れか1項に記載のトナー

一用樹脂組成物。

発明の詳細な説明

#### (i) 産業上の利用分野

本発明は電子写真等に使用するトナー用樹脂に関するものであり、詳しくは静電荷像を現像する方式の内の所謂乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物に関するものである。

#### (ii) 従来の技術

乾式現像方式においては、通常、トナーはキャリアとの摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し次に用紙上に転写され、熱ローラー等によって定着されて永久可視像とされる。定着の方法としては、トナーに対して融型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を圧接触させながら通過せしめることにより行い加熱ローラー法が多用されている。

この方式では、オフセット現象の発生という問題がある。これは、定着時に像を形成するトナーの一部が熱ローラーの表面に移行し、この

移行したトナーが次に送られて来る用紙に再び移行して兩像を汚すという現象である。

このオフセット現象を防止するために、例えば特開昭57-178250号公報にはカルボキシル基を有する重合体と金属化合物とを反応させて得られた樹脂をトナーに用いることが開示されている。

一方、トナーには耐オフセット性以外に広範な温度範囲に亘って定着が可能であることや、耐ブロッキング性、耐可塑剤性等が要求される場所、上記公報に開示されたトナーは定着温度巾が比較的狭いという問題点があった。

#### (iii) 発明が解決しようとする問題点

本発明は従来の定着温度巾の狭いトナーに鑑みて、耐オフセット性にすぐれると共に定着温度範囲が広範で、従って定着時の温度変動による影響を受け難く定着装置の設計を容易ならしめるトナーが得られるトナー用樹脂組成物を提供することを目的とする。

更に本発明は、耐ブロッキング性、耐可塑剤

性が従来品と同等以上のトナーが得られるトナー用樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### (iv) 問題点を解決するための手段

本発明は、スチレン系単量体(a)、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)及び上記特異な半エステル化合物(c)の3種の異種成分を必須構成単位とする共重合体と、多価金属の化合物とを反応せしめて得られた、金属を介して架橋された重合体を主成分とするトナー用樹脂組成物である。

本発明に用いられるスチレン系単量体(a)の具体例としては、スチレンの他にたとえば、O-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、O-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-ノトキシスチレン、p-フェニル

スチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げるができる。

トナー用樹脂はトナー製造時に適度の粉碎性を有することが必要であり、共重合体中のスチレン成分の含有率が30重量%以下では粉碎性が低下する傾向があるので該含有率は通常30重量%以上好ましくは40重量%以上とされ、上限は一般に95重量%とされる。

本発明に用いられるアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル系単量体(b)の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアシルなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキル

エステルその他、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどを挙げることができ、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が特に好ましく用いられる。

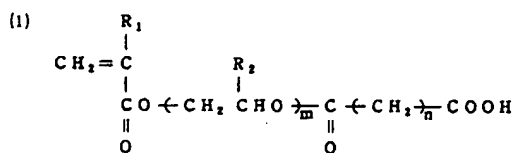
上記スチレン系単量体(a)及びアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル系単量体(b)は、通常、上記共重合体中に70～99.5重量%程度含有される。

本発明に用いられる前記半エステル化合物(c)即ちカルボキシル基含有化合物は、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸もしくはフタル酸等の芳香族ジカルボン酸と、水酸基を含有するアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体とのエステル化反応によって得られる。上記ジカルボン酸はハロゲン族

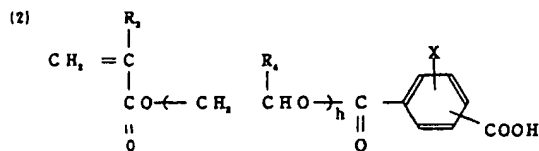
元素、低級アルキル基、アルコキシ基等によって水素原子が置換されていてもよく、又酸無水物であってもよい。

そして上記水酸基含有アクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを1モル又は2モル以上付加せしめたものでもよく、或いはアクリル酸もしくはメタクリル酸にプロピレングリコール等の二価アルコールをエステル化反応させたヒドロキシアルキルエステルであってもよい。

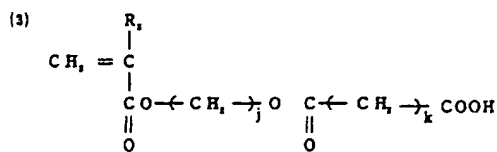
前記半エステル化合物(c)は、例えば、次の各一般式(1)～(4)で示される。



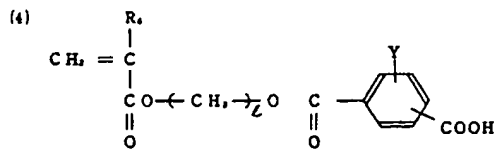
( $R_1, R_2$  は H 又は  $CH_3$ ,  $m$  は 1～14,  $n$  は 0～8 を表わす。)



( $R_1, R_2$  は H 又は  $CH_3$ ,  $h$  は 1～14,  $X$  は H, ハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基を表わす。)



( $R_1$  は H 又は  $CH_3$ ,  $j$  は 3～6,  $k$  は 0～8 を表わす。)



( $R_1$  は H 又は  $CH_3$ ,  $l$  は 3～6,  $Y$  は H、ハロゲン族元素、低級アルキル基又はアルコキシ基を表わす。)

そして半エステル化合物(c)の好ましい具体例としては、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル等が挙げられる。

これら半エステル化合物(c)の前記共重合体中の含有率は、少な過ぎると高温定着時におけるオフセット現象が発生し易くなり、又耐ブロッキング性、耐可塑性性が低下する傾向にあり、一方多過ぎると低温定着時におけるオフセット現象が発生し易くなるので、一般に、0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%とされる。

前記スチレン系単量体(a)、エステル系単量体(b)及び半エステル化合物(c)の共重合体の製造法は何ら特定されるものではなく、例えば

懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法等の公知の方法が採用されるが、特に溶液重合法が特に好ましく用いられる。

溶液重合法の場合は、好ましくは、反応系を窒素置換しながら昇温し、トルエン、メチルソブチルケトンなどの有機溶剤を循環状態に保ちつつ、各単量体と開始剤との混合物を滴下し、反応進行に伴う粘度の上昇及び系の温度の上昇が停止した状態をもって重合反応の終了とする。その後、好ましくは減圧下、場合によっては常圧下で脱溶剤を行うのである。

本発明樹脂組成物は、かくして得られた共重合体と多価金属の化合物とを反応させて得られた重合体を主成分とするものである。

本発明に用いられる多価金属の化合物の金属の具体例としては、Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Al, Ti, Ge, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Niなどが挙げられ、アルカリ土類金属等が好ましい例として挙げられる。

保って反応を完結させる。場合によっては、前記共重合体の重合反応を開始する以前に金属化合物を有機溶剤と共に系内に存在させてもよく、又脱溶剤して得られた前記共重合体と金属化合物とを、ロールミル、ニーダー、押出機等を用いて溶融混練してもよい。

かくして得られた、前記共重合体と多価金属化合物とが反応した重合体は、一種の架橋を施された状態になっているのである。即ち、前記半エステル化合物(c)が含有するカルボキシル基と金属化合物とがイオン結合又は配位結合して分子内もしくは分子間架橋型の重合体を形成していると考えられる。

このことは、共重合体と金属化合物とを反応せしめて得られた重合体の物性が未反応共重合体とは明らかに異なることから判断される。即ち、フローテストにより溶融粘度の上昇が、又、示差走査熱分析によりガラス転移温度の上昇が確認された。更に、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)

そして、これら多価金属のフッ化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、ヨウ化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化合物、テルル化合物、窒化物、硝酸塩、リン化合物、ホスフィン酸塩、リン酸塩、炭酸塩、オルトケイ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ノチル化合物、エチル化合物などが本発明に用いられる金属化合物の具体例として挙げられ、無臭性、入手の容易性等の実用的見地から酸化物が好ましく用いられる。

これら金属化合物の添加量は、仕込んだ半エステル化合物(c) 1モルに対して通常0.5～2モルとされる。

そして、これら金属化合物と前記共重合体とを反応させるには、好ましくは、前記共重合体を上述の様に溶液重合法にて重合した後、必要により有機溶剤中に分散した金属化合物を系内に投入し、昇温して約1～3時間かけて脱溶剤を行い、系の温度が150～180℃程度に達した状態で1時間以上この温度に

による分子重分布の測定では高分子量成分の増加が認められた。

そして、その理由は明らかではないが、前記共重合体中のカルボキシル基を含有する単量体として特異な前記半エステル化合物(c)を用いると、金属化合物と反応した重合体から得られるトナーの定着温度の上限が高くなる程には下限が高くならず、結局、従来よりも定着温度範囲の広範なトナーが得られる本発明樹脂組成物が得られるのである。

本発明トナー用樹脂には、本発明の目的を達成し得る範囲内で、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン等が前記共重合体成分として導入されてもよく、又これらモノマーの重合体がブレンドされても差支えない。又、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が混合されてもよい。

#### (4) 発明の効果

本発明トナー用樹脂組成物は上述の通りの構成になされ、スチレン系単量体(a)、アクリ

ル酸もしくはメタクリル酸のエステル系単量体(b)と共に、カルボキシル基含有単量体として前記の特異な半エステル化合物(c)を構成単位とする共重合体と多価金属化合物とを反応せしめて得られた、金属を介して架橋された重合体を主成分とするので、金属化合物は用いるものの共重合体中のカルボキシル基含有単量体としてアクリル酸やメタクリル酸を用いる従来の樹脂に比して、定着温度巾が広いと言う実用上極めて有用なトナーを提供することができるのである。

且つ本発明トナー用樹脂組成物は耐ブロッキング性及び耐可塑剤性が従来品と同等以上であるトナーを提供することができる。

#### (イ) 実施例

以下に本発明の実施例を示す。単に部とあるのは重量部を表わす。

##### 実施例 1

2ℓセパラブルフラスコにトルエン400gを入れ、空気を窒素ガスにて置換した後、

樹脂A 100部とカーボンブラック(ダイヤブラックSH:三菱化成社製)5部とをノルトブレンドし冷却後粗粉砕し更にジェットミルで微粉砕して約1.3~1.5ミクロンの平均粒度を有するトナーを作成した。

このトナー10gを100mlビーカーに取り、60℃の恒温槽中に24時間放置し、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。耐ブロッキング性は良好であった。

また、このトナー4部を約50~80ミクロンの平均粒度を有する鉄粉キャリアー96部と混合して現像剤を作り、この現像剤を用い、電子写真複写機(富士ゼロックス3500)の熱ローラーの設定温度を種々変えて、オフセットをおこさずに定着する設定温度を調べた。この現像剤の定着温度は160℃~240℃以上であり、広い定着温度巾を有することが分った。

更に、可塑剤としてジオクチルフタレート30重量%を含む炭素用ポリ塩化ビニルシ

この系をトルエンの沸点まで加温し攪拌しながらスチレン750g、アクリル酸n-ブチル200g、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル50g及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル10gを溶解した混合物を2.5時間かけて滴下しながら溶液重合を行った。

前記混合物の滴下終了後さらにトルエンの沸点温度にて攪拌しながら1時間熟成し、酢酸カルシウム20.4gを投入した。

次にさらに系の温度を180℃まで徐々に上げながら減圧下にトルエンを脱溶剤して、スチレン-アクリル酸n-ブチル-コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル共重合体と酢酸カルシウムとの反応重合体を得た。

この共重合体樹脂を冷却し粉砕してフレーク状の樹脂Aを得た。熔融粘度特性、示差走査熱分析及びGPCによる分子量分布の測定により、樹脂Aがカルシウムを介して架橋された重合体であることを確認した。

ートを5mm角に切り1kgの圧力で複写物に圧着させ、これを60℃の恒温槽中で24時間放置し、複写物のトナーがビニルシートに転写するかどうかによって耐可塑剤性を評価した。

樹脂Aを用いた現像剤による複写物では転写は一切認められなかった。

なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した樹脂Aの重量平均分子量Mwは53000、Mw/Mnは1.29であり、金属化合物を用いない点以外は樹脂Aと同様にして得た樹脂のMw/Mnは2~3であった。

##### 比較例 1

酢酸カルシウムを用いない点以外は、実施例1と同様の組成の共重合体を得た。但し重合開始剤の量及び反応温度を僅かに変えたところ、重量平均分子量7000、Mw/Mn 2.3のものが得られた。実施例1と同様にして耐ブロッキング性を調べたところ、トナー粒子が合着して不合格であった。又、現像剤の定着

温度は130～160℃と極めて巾の狭いものであった。耐可塑剤性も、複写物に定着したトナーがポリ塩化ビニルシートに移行し、不合格であった。

#### 比較例 2

実施例 1 においてコハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル 50 ㍑の代わりにアクリル酸 16.7 ㍑を用いる以外は同様にして酢酸カルシウムと反応した共重合体を得た。この樹脂を用いた現像剤の定着温度は、170℃～210℃と、定着下限(温度)が高いうえに巾もせまいものであった。

#### 比較例 3

比較例 2 においてアクリル酸 16.7 ㍑の代わりにメタクリル酸 19.9 ㍑を用いる以外は同様にして酢酸カルシウムと反応した共重合体を得た。この共重合体から得られた現像剤の定着温度範囲は 180～220℃であった。

#### 実施例 2

実施例 1 において酢酸カルシウム 20.4 ㍑

の代わりに、酸化マグネシウム 7.0 ㍑を用いる以外は全く同様にして樹脂 B を得た。実施例 1 と同様にしてトナー及び現像剤を作り物性を評価した。

定着温度範囲は 160～230℃であり、耐ブロッキング性及び耐可塑剤性は良好であった。

#### 実施例 3

実施例 1 において酢酸カルシウム 20.4 ㍑の代わりに、酢酸マグネシウム 24.8 ㍑を用いる以外は全く同様にして樹脂 C を得た。実施例 1 と同様にしてトナー及び現像剤を作り物性を評価した。

定着温度範囲は 160～230℃であり、耐ブロッキング性及び耐可塑剤性は良好であった。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 藤 田 基 利